

DERWENT-ACC-NO: 1984-276581

DERWENT-WEEK: 198445

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Internal electrodeposition appts. - has porous matrix on rotating-oscillating anode

INVENTOR: EHRHARDT, J; WALTER, G

PATENT-ASSIGNEE: BATTELLE DEV CORP[BATT]

PRIORITY-DATA: 1983DE-3312905 (April 11, 1983)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | |
|--------------|------------------|----------|-------|-----|
| MAIN-IPC | | | | |
| DE 3312905 A | October 31, 1984 | N/A | 000 | N/A |
| DE 3312905 C | March 27, 1986 | N/A | 000 | N/A |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|-------------|-----------------|----------------|----------------|
| DE 3312905A | N/A | 1983DE-3312905 | April 11, 1983 |

INT-CL (IPC): C25D005/04, C25D007/04 , C25D013/14 , C25D015/02 , C25F001/04

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3312905A

BASIC-ABSTRACT:

Appts. for electrodeposition esp. of dispersion layers on the insides of hollow parts includes a rotatable and/or oscillatable anode on which an open-pore, electrolyte-resistant matrix is arranged. Electrolyte is supplied through the anode and through the matrix to the inside face of the hollow part which is connected as cathode. The matrix pref. consists of a flexible plastics fibre cloth, esp. made of resin-coated polyamide fibres.

USE/ADVANTAGE - The appts. is useful for depositing a layer of hard or solid lubricant particles dispersed in a ductile metal matrix on the inside surfaces of pipes, bearings, or hydraulic cylinders. The appts. can be used with all conventional types of electrolytes, including high speed electrolytes, and produces uniform, reproducible coatings. Coating weights, comparable with those produced by conventional processes, are obtd. and high current densities can be employed without roughening the deposit or producing a powdery deposit.

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3312905C

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Hollow components can be coated by electroplating internally with dispersion coatings in an arrangement in which a rotatable and/or oscillatable anode in the form of an elongated bar has an end consisting of a spongy, open-pored flexible matrix. Electrolyte flows down a bore passing through the anode and through radial bores to the matrix. The matrix is pref. of flexible plastic fibres, partic. polyamide fibres, coated with a synthetic resin layer. It has a pore vol. of 90% and the pore dias. are greater than the dia. of the

particles suspended in the electrolyte.

USE/ADVANTAGE - Application of wear-resistant coatings, with uniform and reproducible deposition. (5pp)

TITLE-TERMS: INTERNAL ELECTRODEPOSIT APPARATUS POROUS MATRIX ROTATING
OSCILLATING ANODE

DERWENT-CLASS: M11 X25

CPI-CODES: M11-C;

EPI-CODES: X25-R04A;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1984-117275

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1984-206380

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 33 12 905 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 33 12 905.3
㉑ Anmeldetag: 11. 4. 83
㉒ Offenlegungstag: 31. 10. 84

⑤ Int. Cl. 3:
C 25 D 7/04

C 25 D 5/04
C 25 D 5/34
C 25 D 13/14
C 25 D 15/02
C 25 F 1/04

DE 3312905 A1

⑦① Anmelder:
Battelle Development Corp., Columbus, Ohio, US
⑦④ Vertreter:
Rupprecht, K., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 6000 Frankfurt

⑦② Erfinder:
Walter, Gerhardt, Dr., 6374 Steinbach, DE; Ehrhardt,
Josef, Dipl.-Ing., 6203 Hochheim, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Vorrichtung zur galvanischen Innenbeschichtung von Hohlteilen

Zur galvanischen Innenbeschichtung von Hohlteilen, insbesondere zur Aufbringung von Dispersionsschichten, wird eine rotierbare und/oder oszillierbare Anode vorgesehen, die zumindest teilweise von einer offenporigen und gegenüber dem Elektrolyten beständigen Matrix umgeben und mit Einführungen zur Elektrolytzuleitung versehen ist. Der Elektrolyt gelangt durch die Matrix hindurch in die als Kathode geschaltete Innenfläche des Hohlteils. Die Matrix besteht vorzugsweise aus einem flexiblen Kunststoff Faservlies.

DE 3312905 A1

BATTELLE - INSTITUT E.V., Frankfurt am Main

10

Patentansprüche

15

20

25

30

35

1. Vorrichtung zur galvanischen Innenbeschichtung von Hohlteilen, insbesondere zur Aufbringung von Dispersionssschichten, dadurch gekennzeichnet, das auf einer rotierbaren und/oder oszillierbaren Anode (1) eine offenporige und gegenüber dem Elektrolyten beständige Matrix (2) angeordnet und die Anode mit Ausnehmungen (5, 6, 8) zur Elektrolytzuleitung versehen ist, wobei der Elektrolyt durch die Matrix (2) hindurch an die als Kathode geschaltete Innenfläche der Hohlteile (3) zuführbar ist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (2) aus einem flexiblen Kunststoff-Faservlies, vorzugsweise aus mit einer Kunstharzbeschichtung versehenem Polyamid-Faservlies, besteht.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (2) ein Porenvolumen von 90 % aufweist.
4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Porendurchmesser der Matrix (2) wesentlich größer ist als der Durchmesser der im Elektrolyten dispergierten Teilchen und vorzugsweise 0,1 bis 1 mm beträgt.

5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das von der Matrix (2) umgebene Teil der Anode (1) auswechselbar ist.
- 5 6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das dem von der Matrix (2) umgebenen Teil entgegengesetzte Ende der Anode (1) durch einen Behälter (7) geführt und in diesem Bereich mit Öffnungen (8) zur Zuleitung des Elektrolyten versehen ist.
- 10 7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Pumpe 9 vorgesehen ist, durch die der Elektrolyt aus einem Vorratsgefäß (10) mit vergleichsweise höher Geschwindigkeit dem Behälter (7) zuführbar ist.
- 15 8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt vom Behälter (7) in das Vorratsgefäß (10) zurückführbar ist.
- 20 9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest das von der Matrix (2) umgebene Teil der Anode aus einem korrosionsfesten Material, vorzugsweise aus platinisiertem Titan, besteht.
- 25
- 30
- 35

F-65.255-01 - 6/83

29. März 1983

CASCH/UMA

5

BATTELLE - INSTITUT E.V., Frankfurt am Main

10

=====
Vorrichtung zur galvanischen Innen-
beschichtung von Hohlteilen
=====

15

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur galvanischen Innenbeschichtung von Hohlteilen, insbesondere zur Aufbringung von Dispersionsschichten.

20

Es ist bekannt, auf verschleißgefährdete Oberflächen von metallischen oder oberflächlich elektrisch leitend gemachten Bauteilen Dispersionsschichten aufzubringen. Diese Schichten werden vorzugsweise auf galvanischem Wege mit Außenstromquelle abgeschieden. Sie enthalten in einer

25

metallischen, im allgemeinen mehr oder minder duktilen Matrix nichtmetallische Teilchen, die Hartstoff- oder Festschmierstoffeigenschaften aufweisen können. Die duktile Matrix kann bei Beanspruchung auftretenden Verformungen des Bauteils folgen, während andererseits die eingebetteten Teilchen gegenüber dem Verschleißpartner abriebhemmend wirken. Um bei dem Prozeß der galvanischen Abscheidung des Matrixmetalls eine gleichmäßige Vertei-

30

35

lung der in ihr eingelagerten Teilchen zu gewährleisten, dürfen die im Elektrolyt suspendierten Teilchen weder sedimentieren noch koagulieren. Der Elektrolyt muß daher, z.B. durch Rühren oder Umpumpen oder dgl., bewegt werden. Die Erfahrung zeigt, daß bei Überschreitung einer bestimmten Rühr- oder Strömungsgeschwindigkeit die Menge der eingebauten Feststoffteilchen wieder abnimmt.

Vielfach treten Verschleißerscheinungen auch in zylindrischen Hohlräumen von Bauteilen auf, z.B. in Rohren, Lagern oder Hydraulik-Zylindern. Unterschreitet der Durchmesser der Hohlräume, die unter Umständen auch Sacklöcher sein können, einen gewissen Durchmesser von z.B. einigen Zentimetern oder weniger, so läßt sich diese bekannte Beschichtungstechnik nicht mehr anwenden. Andere Maßnahmen, z.B. Einziehen von Lagerbuchsen, sind mit erhöhten Fertigungskosten verbunden und machen häufig auch eine Umkonstruktion des Bauteils notwendig. Die Gründe für die Nichtanwendbarkeit des bisher üblichen Dispersionsgalvanisierens liegen darin, daß es schwierig ist, im Hohlteil die notwendige Bewegung des Elektrolyten aufrecht zu erhalten, so daß die im Elektrolyt suspendierten Feststoffteilchen sedimentieren und koagulieren und daß bei der niemals völlig genauen Positionierung der Anode die Abscheidestromdichte örtlich unterschiedlich ist und so zu ungleichmäßiger Schichtdicke und im Extremfall zur Abscheidung von porösen oder rauen Schichten führt.

Nach einem anderen bekannten Verfahren, der sogenannten Tampon- oder Brushgalvanisierung, wird der Elektrolyt in einer schwamm- oder bürstenartigen Matrix gehalten, die dann mit der Anode gegen die zu beschichtende, als Kathode geschaltete Stelle des Gegenstandes gedrückt wird. Diese Methode eignet sich zur partiellen Beschichtung

von Gegenständen, die z.B. wegen ihrer Größe nicht in ein galvanisches Bad eingetaucht werden können, oder auch wegen des Angriffs des Elektrolyten nicht eingetaucht werden dürfen, z.B. elektrische Schaltungen. Mit diesem Verfahren lassen sich Dispersionsschichten nicht aufbringen, da der Elektrolyt weitgehend stationär ist und wegen der mangelnden Strömung des Elektrolyts die Feststoffteilchen sedimentieren und koagulieren und somit nicht mehr zur als Kathode geschalteten Innenseite von zylindrischen Hohlräumen gelangen können.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, galvanische Dispersionsschichten in verschleißgefährdeten Hohlräumen gleichmäßig und reproduzierbar abzuscheiden.

Diese Aufgabe ist durch die vorliegende Erfindung dadurch gelöst, daß auf einer rotierbaren und/oder oszillierbaren Anode eine offenporige und gegenüber dem Elektrolyten beständige Matrix angeordnet und die Anode mit Ausnehmungen zur Elektrolytzuleitung versehen ist, wobei der Elektrolyt durch die Matrix hindurch an die als Kathode geschaltete Innenfläche des Hohlteils zuführbar ist. Vorteilhafte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind in den Unteransprüchen 2 bis 9 beschrieben.

Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung lassen sich alle Arten von Schichten auf der Innenfläche von Hohlkörpern abscheiden. Ebenso lassen sich die Vorbehandlungen der zu beschichtenden Fläche durchführen, z.B. die elektrolytische Entfettung, Spülungen und dgl. Die Vorrichtung eignet sich jedoch insbesondere zur Abscheidung von Dispersionsschichten. Hierbei können alle üblichen Elektrolyte eingesetzt werden, einschließlich der Hochgeschwindig-

digkeitselektrolyten. Je nach Beanspruchungsprofil des zu beschichtenden Hohlteils können verschiedene Matrixmetalle mit verschiedenen Feststoffteilchen kombiniert werden, wobei sowohl die chemische Zusammensetzung als auch ihre
5 Teilchengröße und Konzentration in großen Grenzen variiert werden können. Vorzugsweise werden als Teilchen Hartstoffe, z.B. Carbide und Oxide sowie Trockenschmierstoffe, z.B. Molybdensulfid, Bornitrid, Polytetrafluoräthylen und Glimmer im Elektrolyt suspendiert. Die Teilchen weisen vorzugsweise eine Größe zwischen 0,05 bis
10 5 µm auf.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß, obwohl die reibende Bewegung der schwammartigen, die Anode umgebenden Matrix an der Innenseite des Hohlteils einen sehr
15 starken Rühr- und Abwischvorgang darstellt, trotzdem eine Einlagerung der Feststoffteilchen erfolgt, und zwar in Mengen, die der der konventionellen Dispersionselektrolyse durchaus vergleichbar sind. Ein weiterer Vorteil der
20 Erfindung liegt darin, daß mit sehr hohen Stromdichten gearbeitet werden kann, ohne daß es zu Aufrauungen der Schichtoberfläche oder gar pulveriger Abscheidung der Dispersionsschicht kommt. Da weiterhin die Durchströmungsgeschwindigkeit des Suspensionselektrolyts durch die
25 Anode in großen Grenzen ohne Einfluß auf die Qualität der Abscheidung ist, ist auch eine Überhitzung des Elektrolyten durch die Stromwärme nicht zu befürchten.

Die Erfindung wird anhand beiliegender Zeichnung näher
30 erläutert. Es zeigt

Fig. 1 Eine mögliche Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung im Einsatz zur Innenbeschichtung eines Rohres.

35

Die erfindungsgemäße Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einer rotierbaren und/oder oszillierbaren Anode 1, deren eines Ende mit einer schwammartigen, offenporigen, vorzugsweise flexiblen Matrix 2 umgeben ist. Zur Galvanisierung wird die Anode 1 mit der Matrix 2 in den zu beschichtenden Hohlkörper 3 hineingeschoben.

Die Anode 1 ist vorzugsweise in Form eines länglichen Stabes ausgebildet. Das von der Matrix 2 umgebene Ende der Anode wird zweckmäßigerweise an dem übrigen Teil auswechselbar befestigt, z.B. durch eine flüssigkeitsdichte Verschraubung 4. Zur Elektrolytzuleitung wird die Anode 1 vorzugsweise mit einer durchgehenden Bohrung 5 versehen, die im Bereich der Matrix 2 mit mindestens einer, in der Zeichnung drei radialen Bohrungen 6 verbunden ist. Der durch die Anode zugeleitete Elektrolyt kann somit über die Öffnungen der radialen Bohrungen 6 von der Matrix 2 aufgenommen und auf die zu beschichtende Innenfläche zugeführt werden. Die radialen Bohrungen 6 können verschieden angebracht werden. Es ist z.B. auch möglich, in jeder Ebene mehrere radiale Bohrungen vorzusehen, um eine gleichmäßige Benetzung der Innenfläche zu erzielen. Dies kann in dem Fall vorteilhaft sein, wenn die Anode lediglich axial oszillierende Bewegungen durchführt.

Das abschraubbare Ende der Anode 1 besteht vorzugsweise aus einem verschleißarmen und gegenüber dem Elektrolyten bei anodischer Belastung hochkorrosionsfesten Material. Vorzugsweise wird platinisiertes Titan verwendet. Graphit bzw. rostfreier Stahl sind ebenfalls je nach Elektrolyt geeignet. Voraussetzung ist, daß eine Auflösung der Anode nicht stattfindet. Der übrige Teil der Anode kann auch aus rostfreiem Stahl bestehen oder auch aus jedem geeigneten Material.

Die schwammartige Matrix 2 muß offene Poren aufweisen, und vorzugsweise flexibel sein, um so in das zu beschichtende Hohlteil hineingeschoben werden zu können. Ein geeignetes Material ist ein Polyamid-Faservlies, dessen Fasern mit einem korrosionsfesten und gegenüber dem Elektrolyten chemisch inerten Kunstharz beschichtet ist. Geeignete Porengröße richtet sich nach dem Durchmesser der im Elektrolyten suspendierten Teilchen. Die Matrix 2 darf in keinem Falle eine Filterwirkung entfalten. Dies bedeutet, daß die Poren wesentlich größer als der Durchmesser der suspendierten Teilchen sein müssen.

Das dem von der Matrix 2 umgebenen Ende entgegengesetzter Teil der Anode 1 wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform durch einen Behälter 7 geführt, das den Elektrolyten enthält. In diesem Bereich sind ebenfalls radiale Bohrungen bzw. Öffnungen 8 vorgesehen, um die Zuleitung des Elektrolyten durch die Anode 1 hindurch zu ermöglichen.

Der Behälter 7 wird über eine Pumpe 9 mit einem Vorratsgefäß 10 verbunden. Es ist zweckmäßig, die Suspension vom Vorratsgefäß 10 über die Pumpe 9 in den Behälter 7 umzupumpen, um eine Sedimentation und Koagulation der Teilchen zu verhindern. Während der Elektrolyse strömt der mit Feststoffteilchen beladene Elektrolyt im Behälter 7 durch die axiale Bohrung 5 und die radialen Bohrungen 6 der rotierenden Anode und wird von der mit der Anode befestigten mitrotierenden schwammartigen Matrix 2 aufgenommen und zur als Kathode geschalteten Rohrwandung 3 zugeführt. Von dem in den Behälter 7 zufließenden und wieder über Leitung 11 in das Vorratsgefäß 10 zurückfließenden Elektrolyt wird also nur ein Teilstrom durch die Anode 1 entnommen und zur eigentlichen Galvanisierungsvorrichtung zugeleitet. Durch eine Auffangeinrich-

tung 12 kann der überschüssige Elektrolyt an der Außenseite des Hohlteils 3 wieder aufgefangen werden. Ferner kann, zwischen Behälter 7 und Verschraubung 4, eine Kühlstrecke 13 vorgesehen werden.

5

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert, die lediglich bevorzugte Ausführungsformen darstellen.

10

Beispiel 1

In einem Nickelsulfat-Bad, bestehend aus

15

300 g/l Nickelsulfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
37,5 g/l Nickelchlorid ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
20 g/l Borsäure (H_3BO_3)

20

werden 80 g/l Siliziumcarbidpulver (SiC), Korngröße ca. $1\mu\text{m}$, suspendiert. Der Suspensionselektrolyt wird in die erfindungsgemäße Galvanisierungsvorrichtung übergeführt, die Galvanisierungsvorrichtung wird in ein gereinigtes Messingrohr gesteckt und die Elektrolyse bei einer Stromdichte von 5 A/dm^2 in Gang gesetzt. Nach einer Stunde bildet sich im Inneren des Rohres eine ca. $60\mu\text{m}$ starke, glatte Metallschicht. Die metallographische Untersuchung der Schicht zeigt, daß es sich um eine haftfest mit dem Messingwerkstoff verbundene porenfreie Metallschicht handelt, die agglomerationsfrei in feindisperser Verteilung SiC -Partikel enthält. Die in der Nickelmatrix eingelagerten Hartstoff-Teilchen sind gleichmäßig verteilt.

25

30

35

Beispiel 2

In einem Nickelsulfamat-Bad, bestehend aus

- 5 600 g/l Nickelsulfamat ($\text{Ni}(\text{NH}_2 \text{SO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)
 40 g/l Borsäure (H_3BO_3)
 5 g/l Nickelchlorid ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
 3 g/l Natriumfluorid (NaF)

- 10 werden in 60 g/l Alpha-Aluminiumoxid ($\alpha \text{Al}_2\text{O}_3$),
 Korngröße ca. $0,3 \mu\text{m}$, suspendiert und genau wie im
 Beispiel 1 die Elektrolyse in Gang gesetzt, jedoch mit
 einer Stromdichte von 20 A/dm^2 . Beschichtet wird die
15 Innenfläche eines profilierten Stahlrohres. Dabei führt
 die Anode mit dem schwammartigen Material eine
 oszillierende Bewegung aus. Das Ergebnis der Beschichtung
 ist ähnlich wie in Beispiel 1; die innerhalb von ca. 30
 Minuten auf dem Stahl haftfest abgeschiedene etwa $100 \mu\text{m}$
20 dicke porenfreie Schicht enthält in großer Menge
 feindispers verteilte Al_2O_3 -Teilchen.

Beispiel 3

- 25 In einem käuflichen "High-Speed"-Kobaltelektrolyt werden
 100 g/l $\alpha \text{Al}_2\text{O}_3$, Korngröße ca. $0,3 \mu\text{m}$, suspendiert und
 die Elektrolyse wird gemäß Beispiel 1 in Gang gesetzt,
 jedoch mit einer Stromdichte von 150 A/dm^2 . Beschichtet
 wird die Innenfläche eines Aluminiumrohres, das vorher
 nach einem bekannten Verfahren (Zinkatverfahren) akti-
30 viert wird. Innerhalb von ca. 4 Minuten scheidet sich
 eine $120 \mu\text{m}$ dicke, glatte, porenfreie, haftfest auf dem
 Grundwerkstoff sitzende Metallschicht mit feindispers
 eingebauten Al_2O_3 -Partikeln ab.

35

Beispiel 4

Das folgende Beispiel erläutert die Vorbehandlung eines
Hohlteils mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur an-
schließenden Galvanisierung.

5

Ein Entfettungsbad folgender Zusammensetzung

35 g/l Natriumcarbonat (Na_2CO_3)
32 g/l Natriumhydroxid (NaOH)
3,5 g/l Natriumcyanid (NaCN)

10

wird der Galvanisierungsvorrichtung zugeführt und die
innere Fläche eines Messingrohres bei einer kathodischen
Stromdichte von 10 A/dm^2 innerhalb 2 Minuten entfettet.
Nach Spülen mit Leitungswasser und Dekapieren (Benetzen
mit 0,05%iger Salzsäure) ist die anschließend gemäß Bei-
spiel 1 aufgebrachte Dispersionsschicht einwandfrei haft-
fest mit dem Grundwerkstoff verbunden.

15

20

25

30

35

12

- Leerseite -

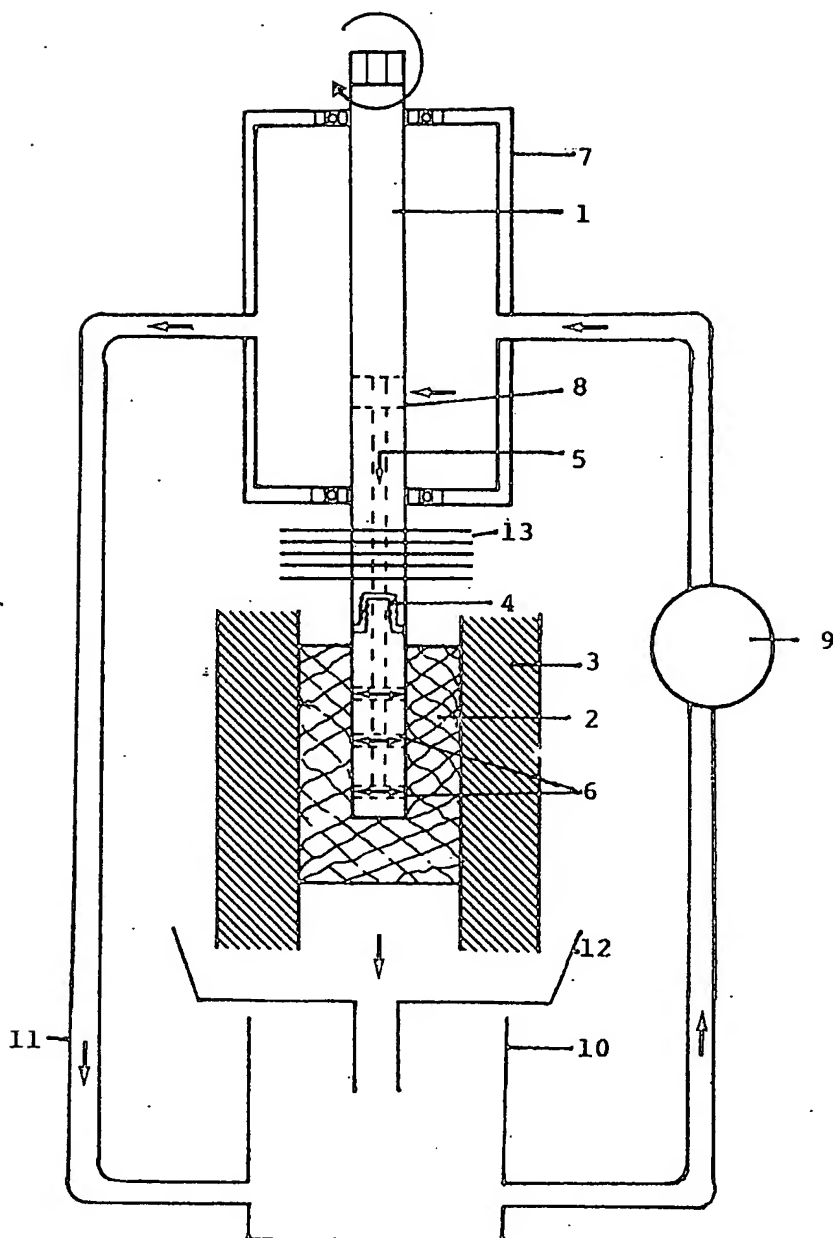


FIG. 1